

526, 226

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/022527 A1

(51) 国際特許分類⁷: C07C 263/20, 265/14 // C09D 175/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011507

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 9 日 (09.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-262202 2002 年 9 月 9 日 (09.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協和油化株式会社 (KYOWA YUKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山崎 健志 (YAMASAKI, Kenji) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県四日市市

大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 岩佐 智弘 (IWASA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 二本松 俊彦 (NIHONMATSU, Toshihiko) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 久村 孝治 (HISAMURA, Koji) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市工場内 Mie (JP).

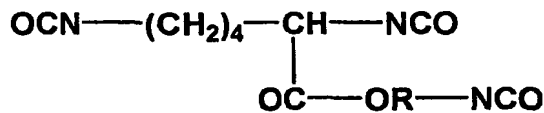
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[続葉有]

(54) Title: LYSIN ESTER TRIISOCYANATE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: リジンエステルトリイソシアネート及びその製造法

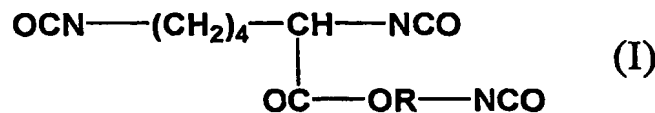


product.

(57) 要約:

(57) Abstract: A lysin ester triisocyanate product which is represented by the general formula (I): (I), wherein R represents a lower alkylene, and exhibits a change in hue (APHA) of 20 or less when stored for two weeks at 40 °C in a nitrogen atmosphere under a light shielding condition; and a method for producing the lysin ester triisocyanate

本発明は、窒素雰囲気下および遮光条件下、40 °Cで、2週間保存した場合の色相 (APHA) の変化が20以下である一般式 (I)



(式中、Rは、低級アルキレンを表す) で表されるリジンエステルトリイソシアネート及びその製造法を提供する。

WO 2004/022527 A1



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

リジンエステルトリイソシアネート及びその製造法

技術分野

本発明は、塗料等の用途に有用である経時的な着色の少ないリジンエステルトリイソシアネート及びその製造法に関する。

背景技術

脂肪族イソシアネートは、対応するアミンまたはその塩をホスゲンと反応させ、得られた粗イソシアネートを精留に付して製品となされているが、製品が黄色等に着色することがある。着色は、脂肪族イソシアネートを塗料等の用途に使用する場合、大きな問題となる。

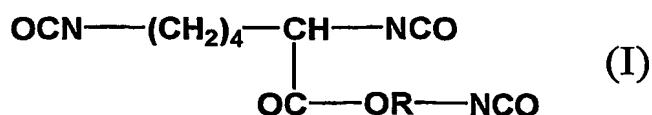
従来の方法では、精留前に活性炭及び／または金属ハロゲン化物と接触させる色相の優れたリジンエステルトリイソシアネートの製造方法が報告されており、この方法により、色相（A P H A）50以下のリジンエステルトリイソシアネートの製造が可能とされている（例えば、特開2002-3462号公報参照）。しかしながら、該公報における全ての実施例では、色相の高いリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物に活性炭及び／または金属ハロゲン化物を130℃で接触させる処理を行っており、この方法によって得られるリジンエステルトリイソシアネートは、長期保存中に色相の劣化が起こり、塗料等の用途に使用する場合、実用上、満足されるものではない。

発明の開示

本発明の目的は、経時的な着色の少ないリジンエステルトリイソシアネート及びその製造法を提供することにある。

本発明は、以下の（1）～（7）を提供する。

- （1）窒素雰囲気下および遮光条件下、40℃で、2週間保存した場合の色相（A P H A）の変化が20以下である一般式（I）



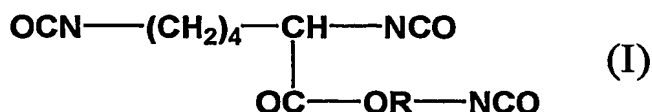
（式中、Rは、低級アルキレンを表す）で表されるリジンエステルトリイソシア

ネート。

(2) R がエチレンである、(1) 記載のリジンエステルトリイソシアネート。

(3) 保存前の色相 (APHA) が 50 以下である (1) または (2) 記載のリジンエステルトリイソシアネート。

(4) 一般式 (I)



(式中、R は、前記と同義である) で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を、10～40℃の範囲の温度で接触させる工程を含むことを特徴とする該一般式 (I) で表されるリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

(5) 一般式 (I) で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物の色相 (APHA) が 100 以上である (4) 記載のリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

(6) 一般式 (I) で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物が、対応するトリアミンまたはその塩とホスゲンを反応させて得られる反応液である (4) または (5) に記載のリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

(7) 一般式 (I) で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を接触させる工程の後、得られた混合液を薄膜蒸留に付す工程を行う (4)～(6) のいずれかに記載のリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

一般式 (I) 中の基の定義において、低級アルキレンとしては、例えば、炭素数 2～6 の直鎖または分枝状のアルキレンがあげられ、その具体例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘプチレン、イソブチレン、ペンチレン、ヘキシレン等があげられるが、中でもエチレンが好ましい。以下、一般式 (I) で表されるリジンエステルトリイソシアネートを、単にリジンエステルトリイソシアネートと表現することもある。

本発明の製造法の原料となるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物は、色相 (APHA) が 100 以上であるものが好ましく、200 以上であるものがより好ましい。

本発明の製造法の原料となるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物は、いかなる方法で得られたものでもよく、例えば、貯蔵時に色相が劣化した

リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物、対応するトリアミンまたはその塩とホスゲンとを反応させて得られる反応液を、必要に応じて蒸留して得られるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物等があげられる。後者の混合物の入手方法を以下に詳細に説明する。

上記トリアミン（リジン β -アミノエチルエステル等）またはその塩は、例えば、特開平5-65253号公報記載の方法等またはそれらに準じて製造することができる。例えば、リジン塩酸塩とアミノアルコールまたはその塩酸塩を塩化水素ガス通気下に減圧で水を除去しながらエステル化反応させ、さらに反応液からメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系の溶媒等を用いて晶析により単離して製造することができる。さらに必要に応じて、再結晶や脱水操作に付してもよい。

該トリアミンの塩としては、例えば、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩等の無機酸塩やp-トルエンスルホン酸塩等の有機酸塩等があげられ、中でも塩酸塩が好ましい。

該トリアミンまたはその塩とホスゲンとの反応は、例えば、特公昭60-26775号記載の方法等に準じて芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン等）、塩素化芳香族炭化水素（クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン等）、塩素化脂肪族炭化水素（トリクロロエタン等）、塩素化脂環式炭化水素（クロロシクロヘキサン等）等の不活性溶媒中に、該トリアミンまたはその塩を懸濁させて、好ましくは80～150℃の範囲の温度で、得られた懸濁液中にホスゲンを流通して行われる。

ホスゲンは、好ましくは、該トリアミンまたはその塩の1つのアミノ基に対して5～15当量の範囲で使用される。

ホスゲンと反応させた後に得られる反応液を、そのまま本発明の製造法の原料となるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物とすることもできるが、好ましくは、該反応液を蒸留（好ましくは40～150℃の範囲の温度、0.8～2.0 kPaの範囲の圧力）に付すこと等により、本発明の製造法の原料となるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物とすることもできる。

次に、本発明の製造法について説明する。

活性炭に含まれる水分量は、好ましくは30重量%以下であり、さらには20重量%以下であることがより好ましい。

活性炭の使用量は、リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物に対して、0.01～100重量%であるのが好ましく、さらには0.1～50重量%であるのが好ましく、さらには0.5～20重量%であるのがより好ましい。

リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を接触させる温度は、10～40℃の範囲の温度であるが、10～30℃の範囲の温度であるのが好ましい。

リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を接触させる際には、溶媒を使用してもよく、該溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶媒、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒等があげられる。該溶媒の使用量は、リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物に対して0.1～20倍量（重量比）であるのが好ましく、さらには0.1～10倍量（重量比）であるのがより好ましい。

リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭との接触時間は、特に限定されないが、通常、5分間～10時間の範囲であるのが好ましい。また、接触の方法としては、バッチ式処理、連続処理のいずれでもよい。接触時の圧力は、常圧でもよいが、加圧または減圧下でもよい。

前記の接触の後、濾過により活性炭を除くことにより得られる濾液をさらに、薄膜蒸留に付すのが好ましい。薄膜蒸留は、圧力13.3Pa以下、温度80～250℃の範囲で行うのが好ましく、さらには0.000001～13.3Paの範囲の圧力、100～180℃の範囲の温度で行うのがより好ましい。

また、リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を接触させる工程は、2回以上繰り返し行ってもよい。

本発明の製造法により得られるものを含め、本発明のリジンエステルトリイソシアネートは、APHA50以下であるのが好ましい。

また、本発明のリジンエステルトリイソシアネートは、窒素雰囲気下および遮光条件下、40℃で、2週間保存した場合、APHAの変化が20以下であり、

APHAの変化が10以下であるのが好ましい。

本発明のリジンエステルトリイソシアネートは経時的な着色が少なく、特に塗料等の用途に有用である。

発明を実施するための最良の形態

実施例1、比較例1、2で得られるリジンジイソシアネート- β -イソシアネートエチルエステル(LTI)の純度は、以下の方法により高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析した。

(HPLC分析用サンプルの調製及びその分析方法)

- 1) アニリン約1.0mlをサンプル瓶にとる。
- 2) さらに、LTI約50mgをサンプル瓶にとる。
- 3) アセトニトリル約1.5mlを添加後、5分間放置し、さらに、内部標準物質であるベンゾフェノン200mgを加える。
- 4) 希釈溶媒(エタノール/アセトニトリル=2/1:容量比)100mlを加え、さらに85%リン酸水溶液50 μ lを加えて溶液とする。
- 5) 上記のサンプル溶液1mlをとり、希釈溶媒(エタノール/アセトニトリル=2/1:容量比)5mlにて希釈後にHPLCにて分析する。

(HPLC分析条件)

カラム: YMC A312 (ワイエムシー株式会社製: 6 \times 150mm)

カラム温度: 40 $^{\circ}$ C

移動相: アセトニトリル/メタノール/0.05%リン酸水溶液=4/1/5
(容量比)

流量: 2ml/分

検出: UV (240nm)

色相(APHA)の測定は、JIS K1545の方法に準じて行った。

JIS K1545の方法を以下に詳しく説明する。

試料を比色管の標線まで入れ、適当な白色板上に並べて置き、比色管を白色板から少し離して、上方から目視によって比較し、試料の色に最も近似した色の標準液を決定し、そのAPHA番号を色相とする。

APHA500の標準液は、以下のようにして作成する。白金0.500gを含むように塩化白金酸カリウム約1.25gと、コバルト0.250gを含むように塩化コバルト約1gとを塩酸約100mlに溶解し、水でうすめて1000

mlにし、これをAPHA500の標準液とする。また、例えば、APHA10の標準液は、APHA500の標準液2.0mlと水98.0mlを混合して作成する。

参考例1：LTIを含む混合物の製造

リジン-塩酸塩102gとエタノールアミン109gを混合し、エタノールアミンに対して1.2倍モルに相当する量の塩化水素ガスを2時間かけて吹き込んだ。その後、120℃にて33kPaに調整しながら、さらに0.2L/molリジン-塩酸塩/分で塩化水素ガスを流通させ、7時間保持した。反応後、メタノールとn-ブタノールとの混合溶媒にて晶析した。濾過して濾物を得て、さらに60℃、66Paで減圧乾燥し、リジン-β-アミノエチルエステル三塩酸塩100gを得た。

このリジン-β-アミノエチルエステル三塩酸塩100gをo-ジクロロベンゼン500gと混合し、130℃に加熱しながら、3mol/リジン-β-アミノエチルエステル三塩酸塩/時間の流量でホスゲンガスを12時間吹き込んだ。その後、窒素ガスを吹き込み、脱ホスゲンを行い、o-ジクロロベンゼンを、1.3kPa、50～120℃で留去し、純度80%のLTIを含む混合物100gを得た。

実施例1

参考例1で得られた純度80%のLTIを含む混合物100gに活性炭3g（粗LTIに対し3.0重量%）を添加して、25℃で2時間攪拌した。その後、濾過により活性炭を含む固形分を除いた。さらに得られた濾液91gに活性炭2.7g（濾液に対し3.0重量%）を添加して、25℃で2時間攪拌し、その後、濾過により活性炭を含む固形分を除いた。得られた濾液を流下薄膜式分子蒸留機〔柴田科学器械工業株式会社製 柴田分子蒸留装置（MS-300型）、以下の実施例、比較例においても同じ装置を使用した〕により、6.6Paの圧力で140℃にて蒸留し、純度99%のLTI65gを得た。このLTIの色相（APHA）は25であった。

このLTIをガラス製の十分に窒素置換したサンプル瓶に入れ、40℃、遮光条件で保存したところ、2週間後のLTIの色相（APHA）は30であった。

比較例1

参考例1で得られた純度80%のLTIを含む混合物100gを活性炭処理

せずに実施例 1 と同様の条件で流下薄膜式分子蒸留機にて蒸留したところ、純度 98% の L T I 80 g を得た。この L T I の色相 (A P H A) は 200 であった。この L T I を十分に窒素置換したガラス製のサンプル瓶に入れ、40℃、遮光条件で保存したところ、2 週間後の L T I の色相 (A P H A) は 500 であった。

比較例 2 (特開 2000-3462 号公報の実施例の方法)

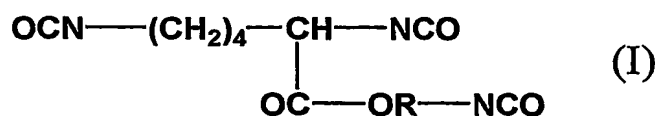
参考例 1 で得られた純度 80% の L T I を含む混合物 100 g に活性炭 0.5 g (粗 L T I に対し 0.5 重量%)、塩化亜鉛 0.5 g を添加して、130℃で 2 時間攪拌した。その後、濾過により活性炭と塩化亜鉛を含む固形分を除き、得られた濾液を実施例 1 と同様の条件で流下薄膜式分子蒸留機にて蒸留したところ、純度 99% の L T I 70 g を得た。この L T I の色相 (A P H A) は 30 であった。この L T I を十分に窒素置換したガラス製のサンプル瓶に入れ、40℃、遮光条件で保存したところ、2 週間後の L T I の色相 (A P H A) は 80 であった。

産業上の利用可能性

本発明により、経時的な着色の少ないリジンエステルトリイソシアネート及びその製造法が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 窒素雰囲気下および遮光条件下、40℃で、2週間保存した場合の色相（APHA）の変化が20以下である一般式（I）

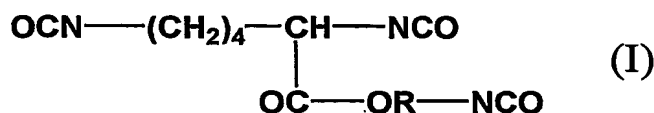


（式中、Rは、低級アルキレンを表す）で表されるリジンエステルトリイソシアネート。

2. Rがエチレンである、請求の範囲1記載のリジンエステルトリイソシアネート。

3. 保存前の色相（APHA）が50以下である請求の範囲1または2記載のリジンエステルトリイソシアネート。

4. 一般式（I）



（式中、Rは、前記と同義である）で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を、10～40℃の範囲の温度で接触させる工程を含むことを特徴とする該一般式（I）で表されるリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

5. 一般式（I）で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物の色相（APHA）が100以上である請求の範囲4記載のリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

6. 一般式（I）で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物が、対応するトリアミンまたはその塩とホスゲンとを反応させて得られる反応液である請求の範囲4または5に記載のリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

7. 一般式（I）で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭とを接触させる工程の後、得られた混合液を薄膜蒸留に付す工程を行う請求の範囲4～6のいずれかに記載のリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C263/20, 265/14//C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C263/20, 265/14, C09D175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-3462 A (Kyowa Yuka Co., Ltd.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-7
A	US 5633396 A (Bayer AG.), 27 May, 1997 (27.05.97), Claims; examples & EP 749958 A1 & DE 19523385 A1 & JP 9-12525 A & CA 2179344 A & ES 2139279 T3 & MX 193454 B	1-7
A	EP 424836 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.), 02 May, 1991 (02.05.91), Claims; examples & CA 2028162 A & JP 3-204851 A & US 5136086 A & DE 69017830 E	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2003 (05.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C07C263/20, 265/14 // C09D175/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C07C263/20, 265/14, C09D175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-3462 A(協和油化株式会社) 2002. 01. 09 特許請求の範囲, [0018] (ファミリーなし)	1-7
A	US 5633396 A(Bayer Aktiengesellschaft) 1997. 05. 27 特許請求の範囲, 実施例 &EP 749958 A1 &DE 19523385 A1 &JP 9-12525 A &CA 2179344 A &ES 2139279 T3 &MX 193454 B	1-7
A	EP 424836 A1(MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) 1991. 05. 02 特許請求の範囲, 実施例 &CA 2028162 A &JP 3-204851 A &US 5136086 A &DE 69017830 E	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 11. 03

国際調査報告の発送日

2011.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

4H

9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443